

ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ПОЗИЦИИ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНОГО АРСЕНОПИРИТА

Сильянов С.А.¹, Князев Ю.В.²

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Silyanov-s@mail.ru,

²Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный научный центр КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Yuvknyazev@mail.ru

В последние десятилетия арсенопирит (природный и синтетический) изучен различными экспериментальными методами. Исследования показывают вариации химического состава минерала [Сазонов и др., 2016]; наличие различных форм нахождения золота в нем [Genkin et al., 1998; Cabri et al., 2000; Кравцова и др., 2015]. Многими исследователями рассмотрена и структура минерала. Показано, что элементарной единицей минерала является октаэдр, в центре которого расположен атом железа в низкоспиновом состоянии. Подобные октаэдры в стехиометричном минерале образованы равным количеством атомов S и As, а при нарушении стехиометрии (структурной и химической) допускается иное соотношение анионов [Мурзин и др., 2003; Bindi et al., 2012; Сазонов и др., 2016; Кирик и др., 2017].

В данном сообщении мы приводим результаты Мёссбауэровского исследования 31 образца природного арсенопирита ряда золоторудных месторождений и рудопроявлений Енисейского края (Россия, Сибирь). Мёссбауэровские спектры измерены при комнатной температуре на спектрометре MC-1104Ем в геометрии пропускания с Мёссбауэровским источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$. Анализ выполнен в ИФ СО РАН, г. Красноярск (аналитики О.А. Баюков, Ю.В. Князев).

Наши данные показывают, что структура природного минерала образована набором октаэдров

с различным составом анионной части (рис. 1а, б). Подобные октаэдры характеризуются анионным окружением, образующим непрерывный ряд $\{6\text{S}\} \leftrightarrow \{3\text{S}3\text{As}\} \leftrightarrow \{6\text{As}\}$. Разупорядочение координационного окружения атома железа коррелирует с изменением химической стехиометрии минерала. Однако, даже в химически высокостехиометричных образцах арсенопирита нами установлены позиции железа, отличные от идеальной $\{3\text{S}3\text{As}\}$. Подобные вариации в локальном окружении железа фиксируются и рентгеноструктурным анализом, однако, метод не устанавливает наличия минеральных фаз, характерных для разных составов координационной сферы железа (например, октаэдр состава $\{6\text{S}\}$ отвечает пириту, а $\{6\text{As}\}$ – леллингиту). Данный факт позволяет нам предполагать, что подобные искаженные октаэдры не образуют рентгеноразличимых кластеров, а распределены в структуре хаотично.

Кроме того, путем расчета вероятностей квадрупольного расщепления в ряде образцов нами выделены нестандартные конфигурации железа в структуре минерала (рис. 1б). Расчеты показывают, что величина изомерного химического сдвига (IS) квадрупольных дублетов, равная ~0.10-0.17 мм/с соответствует ионам с тетраэдрической координацией. Известно, что элементарная ячейка арсенопирита содержит 24 свободные тетраэдрические позиции (рис. 2), нами предполагается, что катионы железа с пониженной симметрией занимают подобные пустоты в структуре минерала. Доля таких атомов железа, по нашим данным, может достигать 18 % от общего содержания.

Выход железа в тетраэдрические позиции структуры минерала не отмечался ранее. Факторы, обуславливающие подобное поведение железа, также не обсуждались в научной литературе. Наиболее простым, по нашему мнению, объяснением вариаций в структуре является изменение физико-химических условий при образовании минерала.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о сложности кристаллической структуры арсенопирита и обуславливают необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

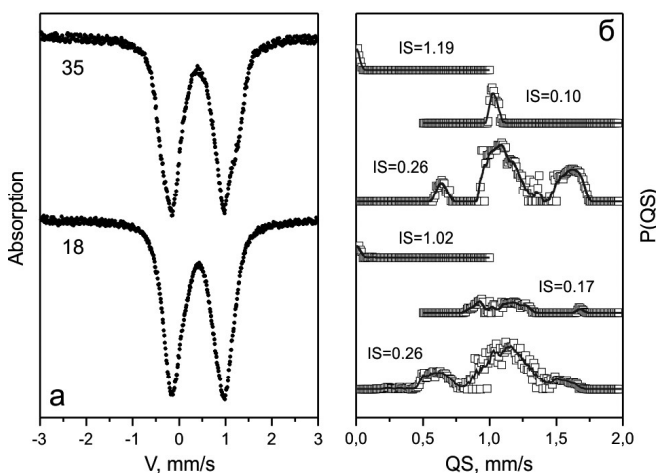


Рис. 1. Результаты Мёссбауэровского эксперимента. а – спектры двух образцов арсенопирита; б – распределение $P(QS)$ по ионам железа

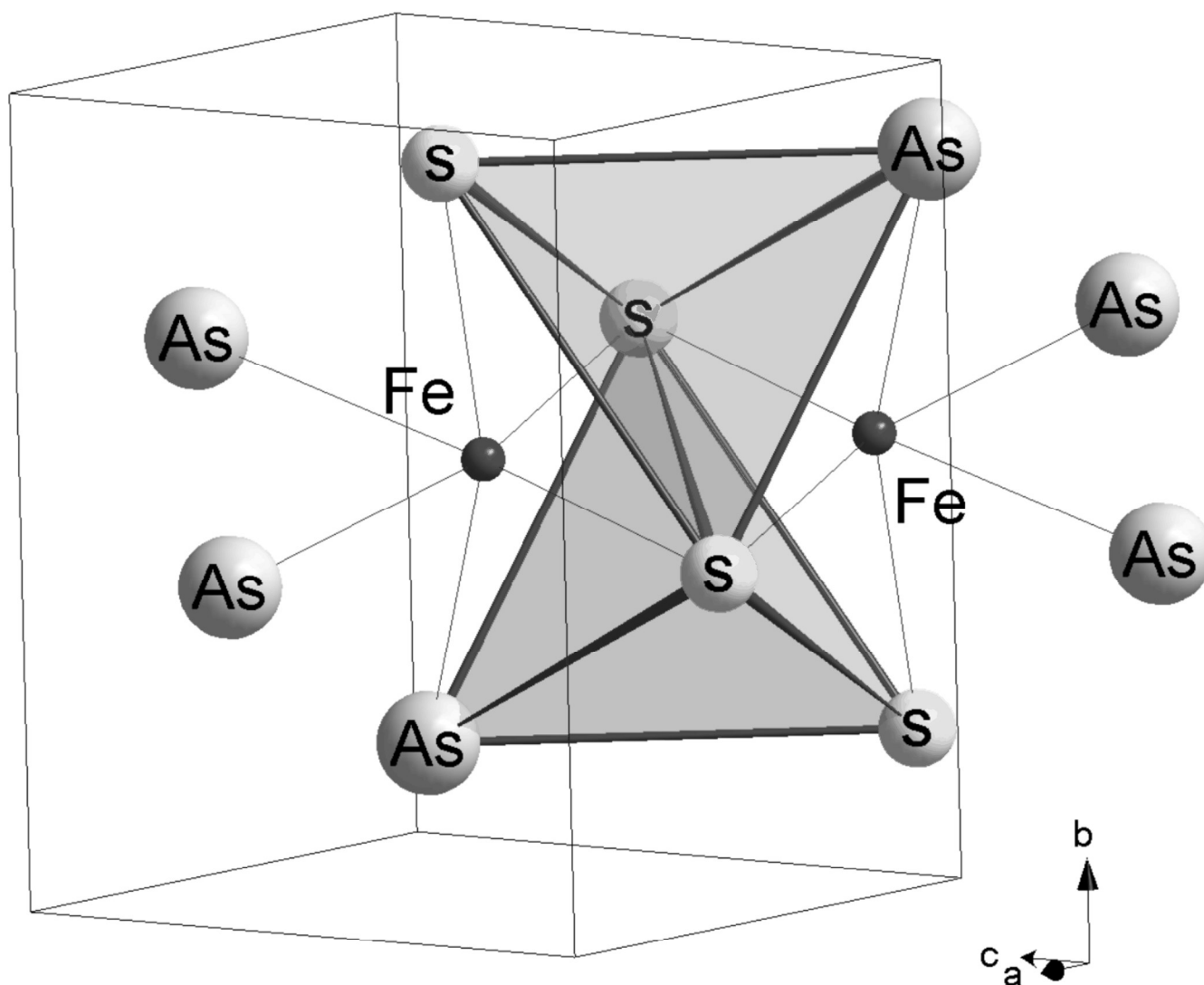


Рис. 2. Тетраэдрические пустоты в структуре арсенопирита

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирик С.Д., Сазонов А.М., Сильянов С.А., Баюков О.А. Исследование разупорядочения в структуре природного арсенопирита рентгеноструктурным анализом поликристаллов и ядерным гамма-резонансом // Журнал Сибирского федерального университета, серия техника и технологии. 2017. В10(5). С. 578–592.
2. Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-восток России) // Геохимия. 2015. В11. С. 991–999.
3. Мурзин В.В., Семенкин В.А., Суставов С.Г., Кринов Д.И., Пикулев А.И., Мильдер О.Б. Неэквивалентные позиции атомов железа в золотосодержащем арсенопирите по данным Мёссбауэровской спектроскопии // Геохимия. 2003. В8. С. 893–902.
4. Сазонов А.М., Кирик С.Д., Сильянов С.А., Баюков О.А., Тишин П.А. Типоморфизм арсенопирита золоторудных месторождений Благодатное и Олимпиада (Енисейский край) // Минералогия. 2016. В3. С. 53–70.
5. Bindi L., Moëlo Y., Léone P., Suchaud M. Stoichiometric arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Baloue Quarry Loire-Atlantique, France: Crystal structure and Mossbauer study // Canadian Mineralogist. 2012. V50. 471–479.
6. Cabri L.J., Newville M., Gordon R.A., Crozier E.D., Sutton S.R., McMahon G., Jiang D-T. Chemical speciation of gold in arsenopyrite // Canadian Mineralogist. 2000. V38. 1265–1281.
7. Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L.J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov Yu.G., McMahon G., Friedl J., Kerzin A.L., Gamyagin G.N. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // Economic Geology. 1998. V93(4). 463–487.